


BEST AVAILABLE COPY

①9  Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1 Veröffentlichungsnummer: 0 058 382
A1

①2 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②1 Anmeldenummer: 82100948.7

⑤1 Int. Cl.³: C 09 J 3/14
C 09 J 7/04

②2 Anmeldetag: 10.02.82

③0 Priorität: 18.02.81 DE 3105894

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.08.82 Patentblatt 82/34

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

⑦1 Anmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft
Unnastrasse 48
D-2000 Hamburg 20(DE)

⑦2 Erfinder: Gleichenhagen, Peter, Dr. Dipl.-Chem.
Holitzberg 9
D-2000 Hamburg 62(DE)

⑦2 Erfinder: Wesselkamp, Ingrid
An der Marienanlage 8a
D-2000 Hamburg 70(DE)

⑤4 Wasserlösliche, druckempfindliche Selbstklebmasse (Haftklebmasse) und damit hergestellte Haftklebeartikel.

⑤7 Die Erfindung betrifft eine wasserlösliche, druckempfindliche Selbstklebmasse, bestehend aus einem Gemisch, das bezogen auf 100 Gewichtsteile Feststoffe,

a) 30 bis 80 Gew.-Teile eines Copolymerisats aus 70 bis 88 Gew.-% Acrylsäurebutylester und 12 bis 30 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure, dessen Acrylsäurebutylester-Anteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, zu 3 bis 12 Gew.-% durch Acrylsäure-2-äthylhexylester und/oder zu 5 bis 25 Gew.-% durch eine Mischung von Vinylacetat und einem Fumarsäure-dialkylester ersetzt sein kann, und

b) 20 bis 70 Gew.-Teile eines äthoxylierten (Alkyl)phenols, eines athoxylierten Alkylmono- oder -diamins oder einer athoxylierten Alkylammonium-Verbindung als Weichmacher enthält, wobei der Säureanteil des Copolymerisats praktisch vollständig mit Kaliumhydroxid (Kalilauge), vorzugsweise unter Verwendung eines Überschusses dieser Base, neutralisiert ist.

Die wasserlösliche Selbstklebmasse dient zur Herstellung von Haftklebebandern und anderen selbstklebenden Artikeln, die insbesondere in der Papierindustrie zum Endlosmachen von Papierbahnen verwendet werden können.

EP 0 058 382 A1

- 1 -

Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg

Wasserlösliche, druckempfindliche Selbstklebemasse
(Haftklebemasse) und damit hergestellte Haftklebeartikel

- 5 Die-Erfindung betrifft in Wasser lösliche, als viskose Lösung auftragbare druckempfindliche Selbstklebemassen und damit hergestellte Haftklebebänder oder andere selbstklebende Artikel, die insbesondere in der Papierindustrie zum Endlosmachen von Papierbahnen verwendet werden können.

- Bei der Herstellung und Veredelung von Papieren ist es in der Papierindustrie üblich, das Ende einer Papierrolle mit dem Anfang der nächsten Papierrolle durch Spleißen zu verbinden, um kontinuierlich fertigen zu können (sog. Endlosmachen von Papierbahnen). Ebenso müssen nach dem Herausschneiden der Fehlstellen die freien Bahnenden durch einen Spleißvorgang wieder zusammengefügt werden. Für diesen speziellen
- 10 Zweck, der Vereinigung von Papierbahnenden, ist ein Klebeband (Haftklebeband) mit einer Selbstklebemasse erforderlich, die bei minimalem Andruck leicht und schnell auf das Papier aufzieht und während der weiteren Arbeitsgänge die Bahnenden zusammenhält. Die hierbei notwendigen Spleißoperationen werden häufig von Hand durchgeführt. In Beschichtungsanlagen, in denen der Rollen- oder Ballenwechsel bei laufenden Maschinen,
- 15 d. h. ohne Abschalten der Maschinen, bewerkstelligt wird (fliegender Ballenwechsel), wird das Spleißen der Papierbahnen hingegen maschinell durchgeführt. Nach der Fertigung des Papiers bzw. nach Abschluß des Veredelungsprozesses werden die Ansatzstellen mit dem Klebeband
- 20 herausgeschnitten. Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen bzw. die damit hergestellten Haftklebeartikel sind vorrangig hervorragend für diesen speziellen Verwendungszweck geeignet.
- 25

Da unter dem Gesichtspunkt des sparsamen Umgangs mit Rohstoffen herausgeschnittene Fehlstellen in den Papierbahnen oder ganze Fehlchargen

gegenwärtig nicht mehr vernichtet werden, sondern in den Syntheseprozess zurückgeführt werden (Recycling-Verfahren), müssen die für die Spleißung eingesetzten Haftklebematerialien wasserlöslich sein. Andernfalls wird bereits durch geringe Anteile nicht löslichen Haftklebematerials das
5 aus derartigen Pulpen gewonnene Papier verunreinigt. Dies zeigt sich in fettfleckartigen Fehlstellen oder wolkigen Inhomogenitäten, die nicht nur eine optisch sichtbare Qualitätsminderung bewirken, sondern auch die anwendungstechnische Qualität des Papiers, beispielsweise dessen Beschriftbarkeit, erheblich einschränken. Für den vorstehenden Zweck
10 eingesetzte Haftklebebänder sollten daher zur Erleichterung der Wiederaufbereitung aus einem im Pulper leicht zerschlagbaren Zelluloseträger bestehen, der keine Naßfestmittel enthält, und eine ein- oder beidseitig darauf aufgetragene wasserlösliche Klebstoffschicht aufweisen.

In den vergangenen Jahren wurde bereits eine Anzahl von unterschiedlich
15 zusammengesetzten wasserlöslichen Selbstklebemassen entwickelt und für den genannten Zweck vorgeschlagen. Diese bestehen beispielsweise aus einem Gemisch von Polyvinylpyrrolidon mit monomeren Vernetzungsmitteln und Polyolen oder Polyalkylglykoläthern als Weichmacherzusätzen (US-PS 3 096 202), aus dem Umsetzungsprodukt eines Copolymeren
20 von Vinylmethyläther und Maleinsäureanhydrid mit einem Alkohol, das durch Zusatz eines flüssigen Polyvinylmethyläthers klebrig gemacht wird (GB-PS 941 276), aus einem Gemisch aus einem Acrylsäure-Alkoxyalkylacrylat-Copolymer und Polyäthylenglykol-monophenyläther, Polyäthylenglykol oder Polypropylenglykol als Weichmacher, das mit Natriumhydroxid
25 und/oder Aminen teilneutralisiert wurde (US-PS 3 441 430) oder aus Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymerisaten unter Zusatz eines wasserlöslichen Wachses, wie Polyäthylenglykol und Polypropylenglykol, (US-PS 3 152 940) oder mit Alkanolaminen zur Neutralisation der Acrylsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von weichmachenden Polyoxyäthylenverbindungen und/oder klebrigmachenden Reaktionsprodukten von sauren Harzen
30 mit Alkanolaminen (DE-OS 2 360 441). In der US-PS 3 661 874 wird weiterhin ein wasserlöslicher druckempfindlicher Klebstoff beschrieben, der durch Umsetzung eines epoxydierten kautschukartigen Polymeren mit wasserlöslichen sekundären Monoaminen und Zusatz von Klebrigmachern
35 erhalten wird.

Mit derartigen wasserlöslichen Selbstklebmassen (Haftklebmassen) kann ein ungeleimtes leichtes Papiervlies beidseitig beschichtet und das so erhaltene Klebeband in Form von Streifen auf das Anfangsstück eines Rohpapierballens aufgesetzt werden. Beim Spleißvorgang wird
5 der so vorbereitete zweite Ballen gegen das auslaufende Ende des ersten Ballens geführt, mit diesem verklebt und ohne Unterbrechung des Maschinenlaufs in die Beschichtungsanlage eingezogen. Schnelligkeit und Sicherheit der Verklebung hängen bei diesem kontinuierlich ablaufenden Vorgang in hohem Maße von der klebtechnischen Qualität der dabei verwendeten
10 Haftklebmasse ab.

Obwohl die beschriebenen bekannten wasserlöslichen Selbstklebmassen hinsichtlich ihrer Verwendung zum Endlosmachen von Papierbahnen gegenüber den früher üblichen wasserunlöslichen Selbstklebmassen auf Basis von Naturkautschuk oder Acrylsäureester-Homo- und -Copoly-
15 merisaten eine wesentliche Verbesserung darstellen, weisen sie in mancher Hinsicht Mängel auf, die ihre Einsatzmöglichkeiten beschränken. Anwendungstechnische Untersuchungen haben ergeben, daß entweder die klebtechnischen Eigenschaften dieser Haftklebmassen nicht den Anforderungen der Praxis entsprechen oder die Löslichkeit, insbesondere im sauren
20 pH-Bereich, nicht in ausreichendem Maße gegeben ist. In Teilbereichen wurden die Anforderungen bisher am besten von Haftklebmassen auf der Basis von Copolymerisaten aus Acrylsäureestern und Acryl- oder Methacrylsäure erfüllt, die mit Alkanolaminen oder Natronlauge neutralisiert und durch Zusatz von wasserlöslichen Weichmachern, insbesondere von
25 äthoxylierten Phenolen, haftklebrig eingestellt wurden. Die Neutralisation mit Alkanolaminen ergibt jedoch bei Haftklebmassen, die die klebtechnischen Eigenschaftsanforderungen einigermaßen erfüllen, eine unzureichende Wasserlöslichkeit im sauren pH-Bereich. Es entstehen dabei häufig keine echten Lösungen, sondern kolloidale Dispersionen. Außerdem ist die
30 Alterungsbeständigkeit - bedingt durch Nebenreaktionen der Alkanolamine mit dem sauren Copolymer - eingeschränkt. Andererseits ist die Neutralisation mit Natronlauge nur bei verhältnismäßig harten Copolymeren aus (Meth)Acrylsäure und Methyl- bzw. Äthylacrylat oder äthoxylierten Acrylestern möglich. Dabei wird zwar eine gute Löslichkeit in Wasser
35 erzielt, die erwünschten klebtechnischen Eigenschaften können aber

nur durch hohe Zusätze von Weichmachern eingestellt werden mit den daraus zwangsläufig resultierenden Nachteilen. Weichere Copolymere aus Butylacrylat und verhältnismäßig geringen Anteilen Acryl- oder Methacrylsäure können mit Natriumhydroxid nicht neutralisiert werden, da hierfür keine technisch geeigneten Lösungsmittel zur Verfügung stehen und die aus speziellen Lösemittelgemischen erzeugten Haftklebefilme nur eine geringe Soforthaftung ("Tack") zeigen.

Trotz der großen Zahl der aufgezeigten bekannten Klebmassen unterschiedlicher Zusammensetzung besteht auch heute noch ein Bedarf an neuen, besseren wasserlöslichen Haftklebmassen für die Papierverklebung. Dies liegt im wesentlichen in der laufenden Modernisierung der Papierherstellung und Veredelung begründet, die wachsende Ansprüche an die Qualität der Verklebung stellt. Liefen vor wenigen Jahren die Beschichtungsanlagen noch mit Geschwindigkeiten von 500-800 m/min, so werden heute in modernen Anlagen die Papierbahnen mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000-1200 m/min durch die Beschichtungs- und Trocknungsstufen gefahren. Gleichzeitig wird neuerdings der Andruck für die Verklebung der Papierbahnen beim fliegenden Rollenwechsel durch Luftbürsten erzeugt, der wesentlich geringer ist, als der Andruck durch Walzen, wie er in älteren Anlagen üblich war. Hierdurch bedingt werden die Anforderungen an die Soforthaftung ("Tack") der Haftklebmasse erhöht. Trotz dieser erforderlichen hohen Soforthaftung (Anfaßklebkraft), die verhältnismäßig weiche Haftkleber erfordert, muß die Haftklebmasse gleichzeitig eine ausreichende innere Festigkeit (Kohäsion) aufweisen, damit die Verklebung der Scherbelastung durch den Bahnzug standhält. Diese innere Festigkeit muß auch bei den höheren Temperaturen in den Trocknungsstufen gewährleistet sein. Hinzu kommt, daß die geschilderten klebtechnischen Eigenschaften auch bereits bei sehr dünnen Klebschichten ($< 100 \mu$) vorhanden sein müssen, damit die Dicke des Verklebungsstoßes möglichst gering gehalten werden kann.

Darüber hinaus muß die Wasserlöslichkeit der Haftklebmasse über einen weiten pH-Bereich in vollem Umfange gewährleistet sein, da Papierpulpen sowohl im sauren pH-Bereich (pH ca. 3) als auch im alka-

lischen pH-Bereich (pH 9) aufbereitet werden. Es ist insbesondere bei der Herstellung von Feinpapieren erwünscht, daß die Masse sich in Form einer echten Lösung in Wasser löst und im Pulper nicht nur zu einer Dispersion zerschlagen wird. Da außerdem die Verklebung häufig längere Zeit unter hohem Anpreßdruck im Papierballen verbleibt, dürfen keine Bestandteile der Haftklebmasse in das Papier eindringen, was zu fettartigen Flecken im Papier führen würde.

Um diesen erhöhten Anforderungen beim Einsatz zum Endlosmachen von Papierbahnen zu genügen, wurde eine wasserlösliche druckempfindliche Selbstklebmasse vorgeschlagen, die aus einem Gemisch aus a) einem Acrylsäureester-Copolymerisat aus 70 bis 80 Gew.-Teile monomerem Äthylacrylat und 20 bis 30 Gew.-Teilen einer monomeren α, β -ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäure, insbesondere Acrylsäure, und b) einem tertiären, äthoxylierten N-Alkyl-alkandiamin mit 3 bis 18 Äthylenoxideinheiten pro Molekül und einer am Stickstoffatom gebundenen Alkylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül besteht, wobei der Säureanteil des Copolymerisats bis zu etwa 70 % neutralisiert ist, vorzugsweise unter Verwendung sowohl von Natronlauge als auch eines tertiären, äthoxylierten N-Alkyl-alkandiamines als Neutralisationsmittel (DE-OS 2 904 233). Unter Verwendung einer derartigen Klebmasse hergestellte Haftklebebander vermögen zwar bedingt durch ihre außergewöhnlichen klebtechnischen Eigenschaften und ihre leichte und schnelle rückstandsfreie Löslichkeit in Wasser sowohl im alkalischen und neutralen als auch im sauren pH-Bereich alle geforderten vorstehend geschilderten Anforderungen eines modernen Papierherstellungs- und -veredelungsbetriebes zu erfüllen, sie haben jedoch den Nachteil, daß die Herstellung einer solchen Klebmasse zwingend den Einsatz von Äthylacrylat als Esterkomponente des Copolymerisats erfordert und im übrigen die Auswahl der einzelnen Komponenten zu ihrer Herstellung auf enge Mengenbereiche und auf eine relativ geringe Anzahl von Substanzen beschränkt ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine druckempfindliche Selbstklebmasse (Haftklebmasse) insbesondere zum Endlosmachen von Papierbahnen zu schaffen, die einerseits neben einer hervorragenden Soforthaftung

(Anfaßklebkraft) und einer guten inneren Festigkeit (Kohäsion) die Eigenschaft besitzt, sich ohne mechanische Behandlung leicht und schnell in Wasser (rückstandsfrei) sowohl im alkalischen bis neutralen als auch im sauren pH-Bereich aufzulösen, und die andererseits gegenüber der in der DE-OS 2 904 233 beschriebenen Klebmasse den großen Vorteil aufweist, daß bezüglich der Auswahl der Komponenten und Mengenbereiche zu ihrer Herstellung eine wesentlich größere Variationsbreite gegeben ist.

Es wurde gefunden und darin liegt die Lösung der Aufgabe, daß in organischen Lösungen erzeugte Copolymere aus Butylacrylat und einer Vinylcarbonsäure (vorzugsweise Acryl- und/oder Methacrylsäure) - mit Kaliumhydroxid (Kalilauge) neutralisiert und mit speziellen wasserlöslichen Weichmachen haftklebrig eingestellt - wasserlösliche Haftklebmassen ergeben, die die erwünschten wertvollen Eigenschaften aufweisen, somit alle oben geschilderten Anforderungen eines modernen Papierherstellungs- oder -veredlungsbetriebes in vollem Umfang zu erfüllen vermögen und für deren Herstellung andererseits hinsichtlich der Auswahl geeigneter Substanzen und Mengenbereiche eine große Variationsbreite gegeben ist. Sie ermöglichen zudem den Einsatz des gegenüber Äthylacrylat wesentlich hydrophoberen, zu weicheren Copolymeren mit ausgeprägteren Haftklebereigenschaften führenden Butylacrylats anstelle von Äthylacrylat in wasserlöslichen Haftklebmassen.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine wasserlösliche, als viskose Lösung auftragbare druckempfindliche Selbstklebmasse (Haftklebmasse) auf der Basis eines Gemisches aus einem Acrylsäureester-Vinylcarbonsäure-Copolymerisat und einem wasserlöslichen Weichmacher, bei dem der Säureanteil des Copolymerisats zu einem überwiegenden Teil neutralisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch, bezogen auf 100 Gewichtsteile Feststoffe, aus

- a) 30 bis 80 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 70 bis 88 Gewichts-% Acrylsäurebutylester und 12 bis 30 Gewichts-%, vorzugsweise 15 bis 22 Gewichts-%, einer Vinylcarbonsäure,

dessen Acrylsäurebutylester-Anteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, zu 3 bis 12 Gewichts-% durch Acrylsäure-2-äthylhexylester und/oder zu 5 bis 25 Gewichts-% durch eine Mischung von Vinylacetat mit einem Fumarsäuredialkylester ersetzt sein kann, und

- b) 20 bis 70 Gewichtsteilen eines äthoxylierten (Alkyl) phenols, eines äthoxylierten Alkylmono- oder -diamins oder einer äthoxylierten Alkylammonium-Verbindung als Weichmacher

10 besteht, wobei der Säureanteil des Copolymerisats praktisch vollständig mit Kaliumhydroxid (Kalilauge), vorzugsweise unter Verwendung eines Überschusses dieser Base, neutralisiert ist.

Besonders hochwertige wasserlösliche Haftklebmassen werden erhalten, wenn man neben Butylacrylat und der Vinylcarbonsäure geringe Anteile einer Mischung von Vinylacetat mit Fumarsäuredialkylestern und/oder
15 2-Äthyl-hexylacrylat in das Copolymer einpolymerisiert. Dabei können von dem 70 bis 88 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, betragenden Acrylsäurebutylester-Anteil im Monomerengemisch 3 bis 12 Gewichts-% durch Acrylsäure-2-äthylhexylester (2-Äthyl-hexylacrylat) und/oder 5 bis 25 Gewichts-% durch eine Mischung von Vinylacetat
20 mit einem Fumarsäuredialkylester ersetzt werden. Neben den Alkylestern können auch Anteile der entsprechenden Hydroxylester verwendet werden.

Als Fumarsäuredialkylester können solche Diester der Fumarsäure oder der Maleinsäure verwendet werden, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome im Alkoholrest enthalten, vorzugsweise jedoch Fumarsäuredi-n-butylester und Fumarsäuredi-2-äthylhexylester. Das Mischungsverhältnis von Vinylacetat gegenüber dem Fumarsäuredialkylester in der Mischung dieser
25 beiden Substanzen kann 1 : 2 bis 1 : 4 betragen, bevorzugt: 1 : 2,5.

Die Vinylcarbonsäure, deren Anteil im Monomerengemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, 12 bis 30 Gewichts-% und vorzugsweise 15 bis 22 Gewichts-% beträgt, kann aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure oder deren Mischungen bestehen. Auch Crotonsäure
30

kann in kleinen Anteilen eingesetzt werden. Acrylsäure wird jedoch bevorzugt. Je höher der Gehalt an einpolymerisierter Acrylsäure oder an einer anderen der genannten Säuren, desto härter und weniger klebrig ist das Copolymer. Es wird daher angestrebt, nur soviel der sauren
5 Komponente einzupolymerisieren, wie zur Erzielung einer guten Löslichkeit in Wasser nach erfolgter Neutralisation mit Kaliumhydroxid (Kalilauge) unerlässlich ist.

Das Copolymerisat kann nach den üblichen Verfahren durch radikalische Polymerisation in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Zu
10 diesem Zweck wird das Monomergemisch bei einer Konzentration von etwa 50 Gewichts-% - je nach dem Grade der Löslichkeit der speziellen, darin enthaltenen Monomeren - in Aceton oder Toluol und/oder in Gemischen von Aceton mit Benzin oder Wasser auf 55 - 75°C erwärmt. Beim Siedepunkt des Gemisches wird alsdann unter Inertgas mit Radikalbildnern, wie
15 Azoisobuttersäuredinitril oder Benzoylperoxid, die Polymerisation initiiert. Mit zunehmender Viskosität wird weiteres Lösungsmittel zugesetzt, um das Reaktionsgut rührfähig zu halten. Enthält das Monomergemisch Anteile von Vinylacetat in Kombination mit Fumar- und/oder Maleinsäureestern, so kann unter dem Einfluß dieser Substanzen die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation soweit verringert werden, daß die
20 Polymerisationswärme mühelos abgeführt werden kann. Durch die regelnde Wirkung der obengenannten Ester wird auch die Gefahr der Gelbildung, die durch Vernetzung während des Polymerisationsprozesses bedingt ist, verringert. Häufig empfiehlt sich die Verwendung einer den Prozessverlauf zusätzlich regelnden Substanz, z.B. Tetrabrommethan. Gewöhnlich ist die Reaktion nach 12 bis 18 Stunden beendet. Danach werden der
25 bzw. die Weichmacher, eventuell Harze, und das Neutralisationsmittel in der beschriebenen Reihenfolge zugesetzt und zur Einstellung einer gut streichfähigen viskosen Lösung gegebenenfalls weiteres Lösungsmittel
30 zugefügt.

Bevorzugt soll das Copolymerisat aus einem Monomergemisch hergestellt werden bzw. die erfindungsgemäße wasserlösliche Selbstklebmasse ein solches als Komponente a) enthalten, das - jeweils bezogen auf

das Gesamtgewicht der Monomeren - neben 58 bis 80 Gewichts-% Acrylsäurebutylester (n-Butylacrylat) 15 bis 22 Gewichts-% Acrylsäure und 5 bis 20 Gewichts-% einer Mischung von Vinylacetat mit Fumarsäure-di-2-äthylhexylester im Verhältnis 1:2 bis 1:4 enthält.

- 5 Als wasserlösliche Weichmacher, die gemäß der Erfindung dem neutralisierten Copolymerisat in einer Menge von 20 bis 70 Gewichts-%, bezogen auf den Lösungsmittelfreien Anteil der Gesamtmischung (= 100 Gewichtsteile Feststoffe) zugesetzt werden (Komponente b), können äthoxylierte (Alkyl) phenole, wie z.B. (Nonyl)phenolpolyglykoläther, äthoxylierte Alkylmono-
10 oder -diamine, wie z.B. die Äthoxylierungsprodukte des N-Alkyl-trimethylen-diamins, oder äthoxylierte Alkylammonium-Verbindungen verwendet werden.

- Zwecks Modifizierung der Eigenschaften der wasserlöslichen Selbstklebmasse (Haftklebmasse) gemäß der Erfindung bzw. um dieser für spezielle
15 Verwendungsbereiche erwünschte, besonders günstige Eigenschaften zu verleihen, können dem Gemisch aus den Komponenten a) und b) 2 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Lösungsmittelfreien Anteil der Mischung (Feststoffgehalt), - vorzugsweise zusammen mit geringen Mengen anionischer oder nichtionischer Emulgatoren - wasserunlösliche
20 Klebharze, z.B. modifizierte Kolophoniumharze, wie hydrierte oder disproportionierte Kolophoniumharz-Typen, zugesetzt werden. Derartige Zusätze von in Wasser unlöslichen Klebharzen vermögen die Haftklebrigkeit der wasserlöslichen Selbstklebmasse zu erhöhen. Sie werden von den wasserlöslichen Bestandteilen der Haftklebmasse kolloidal in Lösung
25 gebracht. Geringe Zusätze von Emulgatoren zur Haftklebmasse können die Auflösung in Wasser beschleunigen.

- Das freie Carboxylgruppen enthaltende Copolymerisat wird gemäß der Erfindung durch Zusatz von Kaliumhydroxid (Kalilauge) praktisch vollständig neutralisiert, vorzugsweise unter Verwendung eines Überschusses dieser
30 Base. Dabei soll zur Neutralisation des Säureanteils des Copolymerisats eine solche Menge an Kaliumhydroxid (Kalilauge) verwendet werden, daß auf ein Mol Carboxylgruppen im Polymer zumindest ein Mol der

Base eingesetzt wird. Dabei konnte überraschenderweise festgestellt werden, daß die Neutralisation mit Kaliumhydroxid (Kalilauge) nicht nur eine ausgezeichnete Löslichkeit der Haftklebmasse in Wasser selbst bei sehr unterschiedlichen pH-Werten (pH:3-9) bewirkt, sondern auch

5 einen stark positiven Einfluß auf die klebtechnischen Eigenschaften ausübt, der durch eine Überneutralisation (Verwendung eines Überschusses an KOH) noch verstärkt werden kann. Die mit Kaliumhydroxyd (Kalilauge) neutralisierten Copolymeren sind in technisch verfügbaren Lösungsmitteln ausreichend löslich, insbesondere dann, wenn die obengenannten, als

10 Lösungsvermittler wirkenden Weichmacher zugesetzt werden. Als Löschmittel für die technische Synthese der Copolymeren und anschließende Verarbeitung der abgemischten Haftklebmasse werden bevorzugt Gemische aus Toluol, Aceton, Isopropanol und Benzin verwendet.

Da die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen im Copolymer durch

15 Salzbildung mit der starken anorganischen Alkalibase stark vermindert ist und dadurch bedingt die Esterbildung mit den Hydroxylgruppen oder die Amidbildung mit den Amingruppen der wasserlöslichen Weichmacher erheblich behindert wird, zeigen die erfindungsgemäßen Haftklebmassen eine verhältnismäßig gute Alterungsbeständigkeit. Aus diesem Grund

20 und wegen des positiven Einflusses auf die klebtechnischen Eigenschaften der Haftklebmasse wird eine praktisch vollständige Neutralisation (Salzbildung) der im Copolymer vorhandenen Carboxylgruppen mittels Kaliumhydroxid angestrebt.

Die erfindungsgemäßen Haftklebmassen zeichnen sich durch eine sehr

25 hohe Soforthaftung (Anfaßklebkraft) auf Papieren, gute innere Festigkeit (Köhäsion) sowie rasche und vollständige (rückstandsfreie) Löslichkeit in Wasser bei pH-Bereichen von 3 bis 9 aus. Damit versehene Papiere werden auch bei längerer Lagerung von den Haftklebmassen nicht durchfettet.

30 Zur Herstellung von Haftklebebändern zum Endlosmachen von Papierbahnen wird ein leicht repulpierbares Papier oder Vlies ein- oder beidseitig mit der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Selbstklebmasse nach üblichen

- Verfahrensweisen beschichtet, getrocknet und gegebenenfalls nach Ausrüstung mit Trennschichten oder Trennpapieren zu Rollen aufgewickelt, die anschließend mittels üblicher Schneidvorrichtung in gewünschte Breiten geschnitten werden können. Füllstoffe werden der Haftklebemasse im allgemeinen nicht zugesetzt. Es kann jedoch von Vorteil sein, in
- 5 die Haftklebemasse zur Erhöhung der Kohäsion einen geringen Anteil (etwa 1 bis 5 Gewichts-%) an kurzen Cellulose- oder anderen Fasern einzumischen. Bei kohäsiven Haftklebemassen kann das Einmischen derartiger Fasern den inneren Zusammenhalt der Haftklebeschicht derart erhöhen,
- 10 daß diese Schichten auch ohne stützendes Papiervlies, d.h. trägerlos, nach Abdeckung mit Trennpapieren zu Rollen aufgewickelt werden können. In Sonderfällen kann die erfindungsgemäße wasserlösliche Haftklebemasse auch direkt auf die zu verklebenden Substrate aufgesprüht oder aufgestrichen werden.
- 15 Außer ihrer Verwendbarkeit in Form von Klebestreifen zum Endlosmachen von Papierbahnen können die wasserlöslichen Selbstklebemassen gemäß der Erfindung für viele andere Zwecke eingesetzt werden, bei denen die Verwendung eines derartigen Haftklebertyps vorteilhaft ist, beispielsweise zur Herstellung von gut ablösbaren Etiketten für Untergründe
- 20 aus empfindlichem und spaltbarem Material sowie zur Herstellung von durch Wasserbehandlung leicht entfernbaren Abdeckbändern aus Papier, die insbesondere bei der Verschickung und dem Transport von sanitären Anlagen (Badewannen, Waschbecken usw.) zur Verhinderung von Beschädigungen verwendet werden.
- 25 Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

- In ein 2-Liter-Glasgefäß (Dreihalsapparat), das mit Ankerrührer, Rückflußkühler, Stickstoff-Einleitungsrohr und Thermometer versehen war, wurden 210 g Acrylsäurebutylester (70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren), 45 g Acrylsäure (15 Gew.-%, bezogen auf
- 30 das Gesamtgewicht der Monomeren), 30 g Fumarsäure-di-2-äthylhexylester

(10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) und 15 g Vinylacetat (5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) in einem Lösungsmittelgemisch von 90 g Aceton und 90 g Benzin (Siedebereich: 40 - 60°C) gelöst und nach Verdrängen des Luftsauerstoffs mittels
5 Durchleiten von Stickstoff unter Rühren auf 59°C erhitzt. Nach Zufügen von 3 mg Tetrabrommethan als Reglersubstanz wurde die Polymerisation durch Zugabe von 30 mg Azoisobuttersäuredinitril gestartet. Mit ansteigender Viskosität wurde der Reaktionsmasse ein Lösungsmittelgemisch aus insgesamt 600 g Aceton und 150 g Toluol in drei Anteilen verteilt innerhalb
10 von etwa 6-8 Stunden zugesetzt, um die Rührfähigkeit des Reaktionsgutes zu erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 4 bzw. 8 Stunden wurden jeweils weitere 30 mg Azoisobuttersäuredinitril nachdosiert. Die Temperatur wurde während der gesamten Polymerisation so eingestellt, daß das Lösungsmittelgemisch ständig im Sieden gehalten wurde. Sie sank von
15 59°C bei Beginn der Reaktion auf etwa 56°C gegen Ende der Polymerisation. Polymergehalt der Lösung nach Beendigung der Polymerisation: 24,3 Gew.-%. Die relative Viskosität einer 1%igen Lösung des erhaltenen Copolymerisats in Äthanol bei 25°C betrug 2,917.

Es soll in diesem Zusammenhang vermerkt werden, daß bei Anwesenheit
20 der Kombination von Fumarsäurediester und Vinylacetat im Monomeren-
gemisch als Acrylsäure-Komponente auch eine stark durch Diacrylsäure
verunreinigte Acrylsäure ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden
kann, was ansonsten bei empfindlichen Rezepturen wegen der durch
den Gehalt an Diacrylsäure bedingten Neigung zur Gelbildung während
25 der Polymerisation nicht möglich ist.

Zu 800 g der erhaltenen Polymerlösung (entspr. 195 g Polymerisat)
wurden 180 g eines äthoxylierten tert. N-Alkyldiamins ("Ethoduomeen
T 20", Akzo Chemie), 60 g eines Kolophonium-Klebhharzes (hydriertes
Kolophonium-Harz, Erweichungspunkt (Ring/Kugel): 68°C, SZ: 164)
30 ("Staybelite"-Harz, Hercules), 50 g Aceton, 50 g Toluol und 120 g einer
30%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung (1,4 Neutralisationsäquivalente)
unter Rühren in der beschriebenen Reihenfolge zugesetzt. Die so erhältene

- Haftkleberlösung wurde auf ein beidseitig silikonisiertes Trennpapier mittels einer üblichen Auftragsvorrichtung in einer solchen Dicke aufgetragen, daß nach dem Trocknen bei etwa 70°C eine Klebstoffschicht einer Stärke von 50 g/m² auf dem Trennpapier erhalten wurde. Auf diese Haftklebeschicht wurde alsdann ein leichtes repulpierbares Cellulosefaservlies kaschiert und anschließend wiederum ein Haftklebefilm einer Schichtstärke von 50 g/m² auf die Vliesoberfläche aufgebracht. Das so erhaltene flächige bahnförmige Material wurde zu Rollen gewickelt. Nach Abziehen des Trennpapiers wurde ein beidseitig klebendes repulpierbares Haftklebeband erhalten, das für Verklebungen beim fliegenden Rollenwechsel in Papierbeschichtungsanlagen hervorragend geeignet ist.

Testergebnisse:

- Wasserlöslichkeit der Haftklebemasse in
 15 ruhendem Wasser bei pH 3, 7 und 9: rasche und klare Lösung
 Seithaftung auf Streichrohpapier: sehr gut
 Seiertest zwischen Streichrohpapier
 500 g Belastung bei 1,3 x 2 cm
 20 Verklebungsfläche (min)
 Frischmuster : 10 - 12
 Lagerung: 1 Monat/RT : 18 - 20
 " : 1 Monat/40°C : 9 - 10
 " : 2 Wochen/70°C : 8
- Klebkraft auf Stahl (N/cm)
 25 Frischmuster : 2,8 - 3,5
 Lagerung: 1 Monat/RT : 2,0 - 2,2
 " 1 Monat/40°C : 2,3
 " 2 Wochen/70°C : 1,7 - 1,8
- Abzugskraft vom Trennpapier (cN/cm)
 30 Frischmuster : 5
 Lagerung: 1 Monat/RT : 10 - 14
 " : 1 Monat/40°C : 10 - 20
 " : 2 Wochen/70°C : 15 - 25

- 14 -

Abrollkraft beim Abziehen von der

Rolle	(cN/cm)
Frischmuster	: 6 - 9
Lagerung: 1 Monat/RT	: 15 - 39
" : 1 Monat/40°C	: 24 - 64
" : 2 Wochen/70°C	: 30 - 110

RT = Raumtemperatur

Beispiel 2

10 In einer 2 Liter fassenden Polymerisationsapparatur aus Glas, die wie
im Beispiel 1 beschrieben ausgerüstet war, wurde ein Gemisch aus
234 g Acrylsäurebutylester (78 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
der Monomeren), 45 g Acrylsäure (15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
15 wicht der Monomeren), 15 g Fumarsäure-di-2-äthylhexylester (5 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) und 6 g Vinylacetat
(2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) wie in
Beispiel 1 beschrieben, polymerisiert. Abweichend vom dort beschriebenen
Herstellungsverfahren wurde mit ansteigender Viskosität im vorstehenden
Falle ein Lösungsmittelgemisch von 350 g Aceton und 250 g Toluol
20 in drei Anteilen innerhalb einer Zeit von 6 bis 8 Stunden dem Reaktions-
gemisch zugesetzt. Der Polymergehalt der Lösung betrug nach Beendigung
der Polymerisation 27,2 Gew.-%. Die relative Viskosität einer 1%igen
Lösung des erhaltenen Copolymerisats in Äthanol bei 25°C betrug 2,527.

800 g der erhaltenen Polymerlösung wurden mit 120 g eines äthoxylierten
Phenols (Oxyäthylenphenyläther) mit 4 Molen Äthylenoxid-Einheiten
25 addiert je Mol Phenol ("Pycal 94", Atlas Chemie GmbH), 40 g eines
Kolophonium-Klebhharzes (disproport. Kolophonium-Harz, Erw.-punkt
(Kofler-Bank): 66-72°C) ("Resin 731 D", Abieta-Chemie), 50 g Aceton
und 50 g Toluol sowie 100 g einer 30%igen wässrigen Kaliumhydroxid-
lösung unter Rühren vermischt. Die so erhaltene Haftkleberlösung wurde
30 wie im Beispiel 1 beschrieben zu einem repulpierbaren beidseitig kleben-
den Haftklebeband verarbeitet.

Testergebnisse:

Wasserlöslichkeit der Haftklebmasse in

ruhendem Wasser bei pH 3, 7 und 9: sehr rasch, etwas trübe

Lösung

5 Soforthaftung auf Streichrohpapier: sehr gut

Schertest zwischen Streichrohpapier

500 g Belastung bei 1,3 x 2 cm

Verklebungsfläche (min)

10	Frischmuster	:	7 - 9
	Lagerung: 1 Monat/RT	:	7 - 9
	" : 1 Monat/40°C	:	7
	" " 2 Wochen/70°C	:	7

Klebkraft auf Stahl (N/cm)

15	Frischmuster	:	2,8
	Lagerung: 1 Monat/RT	:	2
	" : 1 Monat/40°C	:	2
	" : 2 Woche/70°C	:	2,4

Abzugskraft vom Trennpapier (cN/cm)

20	Frischmuster	:	6
	Lagerung: 1 Monat/RT	:	15
	" : 1 Monat/40°C	:	25
	" : 2 Wochen/70°C	:	80

Abrollkraft beim Abziehen von der Rolle

		(cN/cm)	
25	Frischmuster	:	6
	Lagerung: 1 Monat/RT	:	30
	" : 1 Monat/40°C	:	60
	" : 2 Wochen/70°C	:	120

RT = Raumtemperatur

Beispiel 3

(mit Alkanolamin-Neutralisationsmittel anstelle von KOH gemäß Stand der Technik)

In der in den vorhergehenden Beispielen 1 und 2 beschriebenen Glasapparat-
5 ratur wurde ein Monomergemisch aus 240 g Acrylsäurebutylester
(80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) und 60 g
Acrylsäure (20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren)
in 240 g Aceton unter Zusatz von 0,2 g Tetrabrommethan und 0,3 g
Azoisobuttersäuredinitril wie im Beispiel 1 beschrieben polymerisiert.
10 Die relative Viskosität einer 1%igen Lösung des erhaltenen Copolymerisats
in Äthanol bei 25°C betrug 2,587.

30 g der erhaltenen Polymerisatlösung wurden mit 2,5 g eines äthoxylier-
ten Phenols mit 4 Molen Äthylenoxid-Einheiten je Mol Phenol ("Pycal 94",
Atlas Chemie GmbH), 1,7 g 2-Methylaminobutanol-1, 0,9 g eines Kolophoni-
15 um-Klebharzes (disproport. Kolophoniumharz, Erw.punkt (Koßler-Bank):
66-72°C) ("Resin 731 D", Abietal Chemie) und 8 g Isopropanol unter
Rühren vermischt.

Die erhaltene sirupöse, schwach trübe Lösung wurde wie im Beispiel 1
beschrieben zu einem Haftklebefilm verarbeitet, getrocknet und wie
20 zuvor getestet. Soforthaftung ("Tack"), Wasserlöslichkeit und Zeitstands-
wert (9 Minuten) fielen deutlich schlechter aus als beim Produkt gemäß
Beispiel 1.

Beispiel 4

In eine zylinderförmige 2 Liter fassende Vierhalsapparatur mit Rückfluß-
25 kühler, Ankerrührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr wurden ein
Gemisch aus 192 g Acrylsäure-n-butylester (64 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der Monomeren), 45 g Acrylsäure (15 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Monomeren), 45 g Fumarsäure-di-n-butylester
(15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren), 18 g Vinyl-
30 acetat (6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren)

und 100 g eines Gemisches von Benzin (Siedegrenzen: 40-60°C) und Aceton im Gewichtsverhältnis von 1:1 gegeben. Durch Durchleiten von Stickstoff wurde die Luft aus der Apparatur verdrängt. Als dann wurde das Gemisch bis zum beginnenden Sieden (66°C) erhitzt und 0,3 g Benzoyl-
5 peroxid hinzugefügt. Nach Einsetzen der Polymerisation stieg die Temperatur vorübergehend auf 68°C an. Mit zunehmender Viskosität der Reaktionslösung wurde jeweils in Anteilen von 50 ml - verteilt über einen Zeitraum von 12 Stunden - ein Gemisch aus 300 g Toluol und 400 g Aceton zugegeben. Während der Polymerisation sank die Temperatur allmählich ab. Bei
10 60°C wurden innerhalb von 4 Stunden zweimal je 0,4 g Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt. Nach etwa 6 Stunden war die Reaktionstemperatur auf 58°C gesunken. Die gesamte Reaktionszeit betrug 18 Stunden. Polymergehalt der Lösung nach Beendigung der Polymerisation: 26,1 Gew.-%. Die relative Viskosität einer 1%igen Lösung des erhaltenen Copolymerisats
15 in Äthanol bei 25°C betrug 2,693.

Zu 70 g der in der beschriebenen Weise hergestellten Polymerisatlösung wurden 18 g eines äthoxylierten tert. N-Alkyl-diamines ("Ethoduomeen T 20", Akzo Chemie) gegeben. Anschließend wurden 6 g eines Kolophonium-Klebhharzes (hydriertes Kolophonium-Harz, Erweichungspunkt (Ring/
20 Kugel): 68°C, SZ: 164): ("Staybelite"-Harz, Hercules), gelöst in 10 g eines Gemisches aus Toluol und Aceton im Gew.-verhältnis 1:1, in die Mischung eingerührt. Die erhaltene klare Lösung wurde anschließend mit 12 g einer 30%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung unter Rühren
25 versetzt. Es entstand eine streichfähige sirupartige Lösung, die nach dem Trocknen einen wasserlöslichen Haftklebefilm ergab. Mit Natriumhydroxid konnten in allen aufgezeigten Beispielen keine gebrauchsfähigen Haftklebemassen erstellt werden.

Ein leicht repulpierbares Cellulosefaser-Vlies wurde mit dieser Lösung in einer solchen Schichtstärke beschichtet, daß nach dem Trocknen
30 etwa 50 g/m² Haftklebemasse auf das Vlies gleichmäßig aufgetrocknet waren.

Ein so hergestelltes Haftklebeband wurde bei einer Verklebungsfläche von 1,3 x 2 cm auf Streichrohpapier und einer Belastung von 500 g Zugkraft parallel zur Verklebung innerhalb von 20 bis 25 Minuten abgeschert (relative Luftfeuchte: etwa 50%).

Beim kurzfristigen, drucklosen Berühren der Haftklebeschicht mit einer Oberfläche eines Streifens Streichrohpapier wurde beim Abheben des Klebebandes die gesamte von der Haftklebemasse berührte Oberfläche des Papiers aufgerissen und gespalten (Schlaufentest für die Messung der Anfaßklebkraft (Tack)). Dieses Ergebnis entspricht einer sehr guten Soforthaftung.

Die Zeit, die benötigt wurde, um die gemäß dem vorstehenden Beispiel hergestellte Haftklebeschicht ohne mechanische Einwirkung mit Wasser vom Vlies zu lösen, betrug 5 bis 12 Minuten in einem pH-Bereich von 3 bis 9.

Diese Ergebnisse beweisen die ausgezeichneten Eigenschaften der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Selbstklebemasse.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche, als viskose Lösung auftragbare druckempfindliche Selbstklebmasse auf der Basis eines Gemisches aus einem Acrylsäure-ester-Vinylcarbonsäure-Copolymerisat und einem wasserlöslichen Weichmacher, bei dem der Säureanteil des Copolymerisats zu einem überwiegenden Teil neutralisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch, bezogen auf 100 Gewichtsteile Feststoffe, aus

- a) 30 bis 80 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 70 bis 88 Gewichts-% Acrylsäurebutylester und 12 bis 30 Gewichts-%, vorzugsweise 15 bis 22 Gewichts-%, einer Vinylcarbonsäure, dessen Acrylsäurebutylester-Anteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, zu 3 bis 12 Gewichts-% durch Acrylsäure-2-äthylhexylester und/oder zu 5 bis 25 Gewichts-% durch eine Mischung von Vinylacetat mit einem Fumarsäure-dialkylester ersetzt sein kann, und
- b) 20 bis 70 Gewichtsteilen eines äthoxylierten (Alkyl)phenols, eines äthoxylierten Alkylmono- oder -diamins oder einer äthoxylierten Alkylammonium-Verbindung als Weichmacher

besteht, wobei der Säureanteil des Copolymerisats praktisch vollständig mit Kaliumhydroxid (Kalilauge), vorzugsweise unter Verwendung eines Überschusses dieser Base, neutralisiert ist.

2. Wasserlösliche Selbstklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylcarbonsäure im Copolymerisat aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure oder deren Mischungen besteht.

3. Wasserlösliche Selbstklebmasse nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Fumarsäure-dialkylester aus Fumarsäure-di-2-äthylhexylester oder Fumarsäure-di-n-butylester besteht.

4. Wasserlösliche Selbstklebmasse nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) des Gemisches aus einem Copolymerisat besteht, das durch Polymerisation (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) von 58 bis 80 Gewichts-% Acrylsäurebutylester mit 15 bis 22 Gewichts-% Acrylsäure und 5 bis 20 Gewichts-% einer Mischung von Vinylacetat mit Fumarsäure-di-2-äthylhexylester im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 4 erhalten wurde.

5. Wasserlösliche Selbstklebmasse nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Säureanteils des Copolymerisats eine solche Menge an Kaliumhydroxid (Kalilauge) verwendet wird, daß auf ein Mol Carboxylgruppen im Polymer zumindest ein Mol der Base eingesetzt wird.

6. Wasserlösliche Selbstklebmasse nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, bezogen auf den Feststoffanteil des Gesamtgemisches, 2 bis 30 Gewichts-% eines wasserunlöslichen Klebharzes enthält.

7. Verwendung der wasserlöslichen Selbstklebmasse nach den Ansprüchen 1 bis 6 zum ein- oder beidseitigen Beschichten von flächenförmigen, biegsamen Trägern zur Herstellung von selbstklebenden Bändern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0053382

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 0948

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
A	FR-A-2 447 956 (BEIERSDORF) * Ansprüche *	1-7	C 09 J 3/14 C 09 J 7/04
A	US-A-4 145 327 (R.G. DOLCH et al.) * Ansprüche *	1-7	
A	FR-A-2 158 266 (NORTON) * Ansprüche *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGERIETE (Int. Cl. 2)
			C 09 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenon DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-06-1982	
Erfinder FOUQUIER J.P.			
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPT)